

PCT/JP03/15104

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

15.1.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

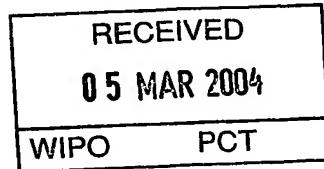
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年11月25日

出願番号
Application Number: 特願2003-394620

[ST. 10/C]: [J.P 2003-394620]

出願人
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

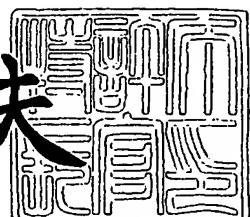


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 03P00954
【提出日】 平成15年11月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09J 9/00
C08L 73/00

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内
【氏名】 福井 弘司

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門 2-3-17 積水化学工業株式会社内
【氏名】 江南 俊夫

【特許出願人】
【識別番号】 000002174
【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社
【代表者】 大久保 尚武

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2002-349194
【出願日】 平成14年11月29日

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003- 26330
【出願日】 平成15年 2月 3日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005083
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

ポリオキシアルキレン樹脂を主成分とする加熱消滅性材料であって、酸素原子含有量が15～55質量%で、150～350℃中の所定の温度に加熱することにより10分以内に重量の95%以上が消滅することを特徴とする加熱消滅性材料。

【請求項2】

前記ポリオキシアルキレン樹脂は、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレン、ポリオキシテトラメチレン又は、ポリオキシプロピレンとポリオキシエチレン及び／もしくはポリオキシテトラメチレンとの混合樹脂であることを特徴とする請求項1記載の加熱消滅性材料。

【請求項3】

前記混合樹脂中のポリオキシプロピレンの含有率が50質量%以上であることを特徴とする請求項2記載の加熱消滅性材料。

【請求項4】

前記ポリオキシアルキレン樹脂は、数平均分子量が500～500万であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか記載の加熱消滅性材料。

【請求項5】

前記加熱消滅性材料は、分解促進剤を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか記載の加熱消滅性材料。

【請求項6】

前記分解促進剤は過酸化物であることを特徴とする請求項5記載の加熱消滅性材料。

【請求項7】

前記分解促進剤はアゾ化合物であることを特徴とする請求項5記載の加熱消滅性材料。

【請求項8】

前記分解促進剤は酸化錫であることを特徴とする請求項5記載の加熱消滅性材料。

【請求項9】

前記加熱消滅性材料は、分解遅延剤を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか記載の加熱消滅性材料。

【請求項10】

前記分解遅延剤はメルカプト化合物、アミン化合物、有機錫、有機ホウ素のいずれかであることを特徴とする請求項9記載の加熱消滅性材料。

【請求項11】

前記加熱消滅性材料は、酸素を含む雰囲気下で150～300℃中の所定の温度に加熱することにより消滅する請求項1乃至10のいずれか記載の加熱消滅性材料。

【請求項12】

前記加熱消滅性材料は、嫌気性雰囲気下で150～350℃中の所定の温度に加熱することにより消滅する請求項1乃至10のいずれか記載の加熱消滅性材料。

【請求項13】

前記加熱消滅性材料は、減圧下で5分以下に150～350℃中の所定の温度に加熱することにより消滅する請求項1乃至12のいずれか記載の加熱消滅性材料。

【請求項14】

請求項1乃至13のいずれかに記載の加熱消滅性材料で構成され、100℃以下の温度ではシート形状をもつ加熱消滅性シートからなる加熱消滅性材料。

【請求項15】

未架橋のポリオキシアルキレン樹脂であり数平均分子量が5000～500万であることを特徴とする請求項14記載の加熱消滅性材料。

【請求項16】

前記加熱消滅性シートは、架橋されたポリオキシアルキレン樹脂を含む請求項14に記載の加熱消滅性材料。

【請求項17】

前記架橋されたポリオキシアルキレン樹脂は、架橋性官能基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体を架橋剤で架橋したものである請求項16に記載の加熱消滅性材料。

【請求項18】

前記加熱消滅性シートは、未架橋のポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む未架橋の重合体を含む請求項14に記載の加熱消滅性材料。

【請求項19】

前記加熱消滅性シートは、基材により補強されている請求項14乃至18のいずれか記載の加熱消滅性材料。

【請求項20】

請求項1乃至13のいずれかに記載の加熱消滅性材料で構成され、架橋性官能基を有するポリオキシアルキレングリコールまたはポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体と架橋剤とを含み、20℃における粘度が1から500万mPa·sである加熱消滅性材料。

【請求項21】

前記加熱消滅性材料は、重合性不飽和基を有する化合物を30質量%以下含有することを特徴とする請求項20記載の加熱消滅性材料。

【請求項22】

前記加熱消滅性材料は、20℃における粘度が1～100mPa·sであることを特徴とする請求項20記載の加熱消滅性材料。

【請求項23】

前記加熱消滅性材料は、20℃における粘度が500～10万mPa·sであることを特徴とする請求項20記載の加熱消滅性材料。

【請求項24】

前記加熱消滅性材料は、20～1000mPa·sであることを特徴とする請求項20記載の加熱消滅性材料。

【請求項25】

前記架橋性官能基が、加水分解性シリル基、イソシアネート基、エポキシ基、オキセタニル基、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、重合性不飽和炭化水素基から選択される少なくとも1つであることを特徴とする請求項17または20記載の加熱消滅性材料。

【請求項26】

前記加熱消滅性材料は、150～220℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする請求項14乃至19のいずれかに記載の加熱消滅性材料。

【請求項27】

前記加熱消滅性材料は、220～280℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする請求項14乃至19のいずれかに記載の加熱消滅性材料。

【請求項28】

前記加熱消滅性材料は、280～350℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする請求項14乃至19のいずれかに記載の加熱消滅性材料。

【請求項29】

硬化物が150～220℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする請求項20乃至24のいずれかに記載の加熱消滅性材料。

【請求項30】

硬化物が220～280℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする請求項20乃至24のいずれかに記載の加熱消滅性材料。

【請求項31】

硬化物が280～350℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする請求項20乃至24のいずれかに記載の加熱消滅性材料。

【書類名】明細書

【発明の名称】加熱消滅性材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、通常の使用温度では劣化や分解が起こり難く、比較的低温で加熱することにより短時間のうちに消滅する加熱消滅性材料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、組立工程中の部品同士や部品と筐体、部品と基板とを接合する際に所定位置に仮固定する用途や、加工や搬送中に傷つきやすい表面を保護するために、粘着性の接着テープを表面に貼り付けたりしている。しかし、粘着性の接着テープを仮固定や表面保護に用いた場合、剥離することが困難であったり、剥離の際に被着体を傷つけたり、糊残りをしてしまうことがあるという問題点があった。

【0003】

また、近年、車両、家電、建材のリサイクルが行われるようになり、粘着剤を利用した接合部材についてもリサイクル対応が迫られている。通常、樹脂よりなる粘着剤は400℃以上に加熱すれば容易に溶融又は分解して接合部材を解体することができるが、このような高温に加熱した場合、部材自体も劣化又は変性する場合が多く、解体した部材をリサイクルすることができないことがあるという問題点があった。

【0004】

また、接着シートを利用した転写シートは、シート上に配置させた複数の部品を一度に転写できることから、効率のよい転写方法として利用されている。更に接着シートは転写させる部品の補強材料としても利用することもでき、例えば、極薄の半導体ウエハや半導体チップ等の脆弱な部品を損傷なく転写させることもできる。ここで、転写シートには、転写前には被着体に対して高い接着力をもち、転写時には容易に剥離できることが求められる。

このように、必要な間は高い接着力をもち、一方、剥離時には容易に剥離する接着シート等は多くの用途において求められている。

【0005】

このような接着シートとしては、例えば、加熱発泡型接着シート、熱硬化型接着シート、光硬化型接着シート等の粘着剤に刺激を与えることにより粘着力を低減させることでできる接着シートが知られていた。しかしながら、これらの接着シートを用いても低減可能な粘着力には限界があり、現実には、転写前に充分には高い接着力を持たないか、又は、転写時に粘着力が充分には低減されないものであった。

【0006】

また、特許文献1には、700℃以下かつ30分間以下の加熱処理により、シート重量が95%以上消滅する加熱消滅性接着シートが開示されている。この加熱消滅性接着シートを用いれば、加熱することによりシート自身を消滅させることができる。しかしながら、特許文献1における開示によればこの加熱消滅性接着シートはプラウン管の防爆処理に耐えることができ、短時間であれば450～550℃で加熱しても消滅しないとされている。このことから、450℃以下の温度では消滅するまでに十数分の時間を要すると考えられる。このような高温度で長時間加熱した場合、被着体も劣化又は変性してしまうことが考えられた。

【0007】

さらに、特許文献2には、水溶性ポリアルキレンゲリコールと新規な樹形疎水性ジオールとポリイソシアナートからなる、脱脂時の発熱が緩慢で発熱量も少なく、また残炭率も低いセラミックス成形用バインダーが開示されている。しかしながら、特許文献2に開示のバインダー樹脂は、ジオールとイソシアネートの反応で得られるウレタン樹脂であるため、分解残渣は少ないものの、ウレタン結合に由来する酸化物と思われる黄変残渣が残るといった問題があった。そのため、清浄な表面になり難い場合があった。

【0008】

【特許文献1】特開平11-293207号公報

【特許文献2】特開2000-355618号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記現状に鑑み、通常の使用温度では劣化や分解が起こり難く、比較的低温で加熱することにより短時間のうちに消滅する加熱消滅性材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

即ち、本発明は以下の通りである。

- (1) ポリオキシアルキレン樹脂を主成分とする加熱消滅性材料であって、酸素原子含有量が15～55質量%で、150～350℃中の所定の温度に加熱することにより10分以内に重量の95%以上が消滅することを特徴とする加熱消滅性材料。
- (2) 前記ポリオキシアルキレン樹脂は、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレン、ポリオキシテトラメチレン又は、ポリオキシプロピレンとポリオキシエチレン及び／もしくはポリオキシテトラメチレンとの混合樹脂であることを特徴とする前記(1)の加熱消滅性材料。
- (3) 前記混合樹脂中のポリオキシプロピレンの含有率が50質量%以上であることを特徴とする前記(2)の加熱消滅性材料。
- (4) 前記ポリオキシアルキレン樹脂は、数平均分子量が500～500万であることを特徴とする前記(1)乃至(3)のいずれかの加熱消滅性材料。

【0011】

- (5) 前記加熱消滅性材料は、分解促進剤を含むことを特徴とする前記(1)乃至(4)のいずれかの加熱消滅性材料。
- (6) 前記分解促進剤は過酸化物であることを特徴とする前記(5)の加熱消滅性材料。
- (7) 前記分解促進剤はアゾ化合物であることを特徴とする前記(5)の加熱消滅性材料。
- (8) 前記分解促進剤は酸化錫であることを特徴とする前記(5)の加熱消滅性材料。
- (9) 前記加熱消滅性材料は、分解遅延剤を含むことを特徴とする前記(1)乃至(4)のいずれかの加熱消滅性材料。
- (10) 前記分解遅延剤はメルカプト化合物、アミン化合物、有機錫、有機ホウ素のいずれかであることを特徴とする前記(9)の加熱消滅性材料。

【0012】

- (11) 前記加熱消滅性材料は、酸素を含む雰囲気下で150～300℃中の所定の温度に加熱することにより消滅する前記(1)乃至(10)のいずれかの加熱消滅性材料。
- (12) 前記加熱消滅性材料は、嫌気性雰囲気下で150～350℃中の所定の温度に加熱することにより消滅する前記(1)乃至(10)のいずれかの加熱消滅性材料。
- (13) 前記加熱消滅性材料は、減圧下で5分以下に150～350℃中の所定の温度に加熱することにより消滅する前記(1)乃至(12)のいずれかの加熱消滅性材料。

【0013】

- (14) 前記(1)乃至(13)のいずれかの加熱消滅性材料で構成され、100℃以下の温度ではシート形状をもつ加熱消滅性シートからなる加熱消滅性材料。
- (15) 未架橋のポリオキシアルキレン樹脂であり数平均分子量が5000～500万であることを特徴とする前記(14)の加熱消滅性材料。
- (16) 前記加熱消滅性シートは、架橋されたポリオキシアルキレン樹脂を含む前記(14)の加熱消滅性材料。
- (17) 前記架橋されたポリオキシアルキレン樹脂は、架橋性官能基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する

重合体を架橋剤で架橋したものである前記（16）の加熱消滅性材料。

（18）前記加熱消滅性シートは、未架橋のポリアルキレンゴリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む未架橋の重合体を含む前記（14）の加熱消滅性材料。

（19）前記加熱消滅性シートは、基材により補強されている前記（14）乃至（18）のいずれか記載の加熱消滅性材料。

【0014】

（20）前記（1）乃至（13）のいずれかに記載の加熱消滅性材料で構成され、架橋性官能基を有するポリオキシアルキレンゴリコールまたはポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体と架橋剤とを含み、20℃における粘度が1から500万mPa·sである加熱消滅性材料。

（21）前記加熱消滅性材料は、重合性不飽和基を有する化合物を30質量%以下含有することを特徴とする前記（20）の加熱消滅性材料。

（22）前記加熱消滅性材料は、20℃における粘度が1～100mPa·sであることを特徴とする前記（20）の加熱消滅性材料。

（23）前記加熱消滅性材料は、20℃における粘度が500～10万mPa·sであることを特徴とする前記（20）の加熱消滅性材料。

（24）前記加熱消滅性材料は、20℃における粘度が20～1000mPa·sであることを特徴とする前記（20）の加熱消滅性材料。

【0015】

（25）前記架橋性官能基が、加水分解性シリル基、イソシアネート基、エポキシ基、オキセタニル基、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、重合性不飽和炭化水素基から選択される少なくとも1つであることを特徴とする前記（17）または（20）の加熱消滅性材料。

【0016】

（26）前記加熱消滅性材料は、150～220℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする前記（14）乃至（19）のいずれかの加熱消滅性材料。

（27）前記加熱消滅性材料は、220～280℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする前記（14）乃至（19）のいずれかの加熱消滅性材料。

（28）前記加熱消滅性材料は、280～350℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする前記（14）乃至（19）のいずれかの加熱消滅性材料。

（29）硬化物が150～220℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする前記（20）乃至（24）のいずれかの加熱消滅性材料。

（30）硬化物が220～280℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする前記（20）乃至（24）のいずれかの加熱消滅性材料。

（31）硬化物が280～350℃の温度雰囲気下で消滅することを特徴とする前記（20）乃至（24）のいずれかに記載の加熱消滅性材料。

【0017】

本発明の前記（1）の加熱消滅性材料は、常温では劣化や分解が起こり難く、比較的低温で加熱することにより短時間のうちに消滅させることができる。

また、本発明の前記（2）の加熱消滅性材料は、前記ポリオキシアルキレン樹脂が、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレン、ポリオキシテトラメチレン又は、ポリオキシプロピレンとポリオキシエチレン及び／もしくはポリオキシテトラメチレンとの混合樹脂であることにより、凝集力の低いポリオキシプロピレンと凝集力の高いポリオキシエチレン及び／又はポリオキシテトラメチレンを組み合わせることが可能となり、本発明の消滅性材料の凝集力を用途・用法に応じて調整することが可能となる。

また、本発明の前記（3）の加熱消滅性材料は、前記混合樹脂中のポリオキシプロピレンの含有率が50質量%以上であることにより、消滅する温度と消滅するまでの時間とをより適切に調整することができる。

また、本発明の前記（4）の加熱消滅性材料は、前記ポリオキシアルキレン樹脂の数平均分子量が500～500万であることにより、揮発性が強くなり過ぎず、本発明の消滅

性材料をより安定的に扱うことが可能となり、また速やかな消滅がより確実になる。

【0018】

また、本発明の前記（5）の加熱消滅性材料は、分解促進剤を含むことにより、より低温または短時間のうちに消滅させることができる。

また、本発明の前記（6）の加熱消滅性材料は、前記分解促進剤が過酸化物であることにより、分解促進剤に基づく分解残渣をも低く抑えることができる。

また、本発明の前記（7）の加熱消滅性材料は、前記分解促進剤がアゾ化合物であることにより、促進剤による分解促進と同時に、アゾ化合物の分解で発生する窒素ガスのため、分解物の揮発性を促進することができる。

また、本発明の前記（9）の加熱消滅性材料は、分解遅延剤を含むことにより、消滅時間および時間を各利用用途に適したものに制御することができる。

また、本発明の前記（10）の加熱消滅性材料は、前記分解遅延剤がメルカプト化合物、アミン化合物、有機錫、有機ホウ素のいずれかであることにより、本発明の加熱消滅性材料を構成しているポリオキシアルキレンの分解を遅らせることができる。

【0019】

また、本発明の前記（11）の加熱消滅性材料は、酸素を含む雰囲気下では分解速度が高まり、より低温下で分解させることができるとともに、残渣の残留を低減することができる。この性質を利用して、この加熱消滅性材料は、本来の分解温度まで加熱することができない、酸素を含む雰囲気下で150～300℃中の所定の温度に加熱することで消滅させることができ、種々の分野での適用が可能となる。

また、本発明の前記（12）の加熱消滅性材料は、嫌気性雰囲気下では、分解速度が低下する。このため微細パターンの形成に用いるような場合には、高精度のパターン形成が可能となる。また、嫌気性雰囲気下では分解温度を高くすることができる。また、嫌気性雰囲気下で150～350℃中の所定の温度に加熱して消滅させることにより、本来の分解温度では分解しないようにすることができ、適用範囲を広くすることができる。

すなわち、雰囲気中の酸素濃度を高めていくことにより加熱温度を下げることができる。また、雰囲気中の酸素濃度を低下させれば大気中での加熱温度では分解せずより高い温度で分解を開始するようにさせることができる。したがって、雰囲気中の酸素濃度によって加熱消滅性材料の分解温度を広い範囲で調節することができる。

また、本発明の前記（13）の加熱消滅性材料は、減圧下では、分解による生成物の揮発性が高まるため、残渣を少なくすることができる。また減圧下で5分以下に150～350℃中の所定の温度に加熱することで消滅することにより、加熱時間を少なくすることができるため、加熱によってダメージを受けやすい材料にも適用可能となる。

【0020】

また、本発明の前記（14）の加熱消滅性材料は、100℃以下の温度ではシート形状をもつ加熱消滅性シートからなるものとすることができます。

また、本発明の前記（15）の加熱消滅性材料は、未架橋のポリオキシアルキレン樹脂であり数平均分子量が5000～500万であることにより、未架橋のポリオキシアルキレン樹脂を用いた場合でも、好適に常温でシート形状を維持することができる。

また、本発明の前記（16）の加熱消滅性材料は、架橋されたポリオキシアルキレン樹脂を含むことにより、基材により補強しなくとも、好適に常温でシート形状を維持することができる。

また、本発明の前記（17）の加熱消滅性材料は、前記架橋されたポリオキシアルキレン樹脂が、架橋性官能基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体を架橋剤で架橋したものであることにより、常用温度での凝集力が著しく増加し、シート状やフィルム状の形態を維持しやすくなり、シート状やフィルム状としての取り扱いが容易になる。

また、本発明の前記（18）の加熱消滅性材料は、未架橋のポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む未架橋の重合体を含むものであっても、基材により補強することにより、好適に常温でシート形状を維持することができる。

また、本発明の前記（19）の加熱消滅性材料は、基材により補強されていることにより、未架橋のポリオキシアルキレン樹脂を用いた場合でも、好適に常温でシート形状を維持することができる。

【0021】

また、本発明の前記（20）の加熱消滅性材料は、架橋性官能基を有するポリオキシアルキレングリコールまたはポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体と架橋剤とを含み、20℃における粘度が1から500万mPa·sであることにより、通常の使用温度では劣化や分解が起こり難くペーストの形態を維持し、光等により架橋し硬化物となり、そして、該硬化物が比較的低温で加熱することにより短時間のうちに消滅するものとることができる。

また、本発明の前記（21）の加熱消滅性材料は、重合性不飽和基を有する化合物を30質量%以下含有することにより、前記（20）の加熱消滅性材料の特性を維持しながら、更に速硬化性を得ることができる。

また、本発明の前記（22）の加熱消滅性材料は、20℃における粘度が1～100mPa·sであることにより、スピンドル法、引き上げ法、浸漬法などによって、所望の領域に均一に形成することができる。

また、本発明の前記（23）の加熱消滅性材料は、20℃における粘度が500～10万mPa·sであることにより、刷毛塗り法などによって所望の領域に形成することができる。

また、本発明の前記（24）の加熱消滅性材料は、20℃における粘度が20～1000mPa·sであることにより、スクリーン印刷法などにより、所望のパターンをなすように形成することができる。

【0022】

また、本発明の前記（25）の加熱消滅性材料は、前記架橋性官能基が、加水分解性シリル基、イソシアネート基、エポキシ基、オキセタニル基、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、重合性不飽和炭化水素基から選択される少なくとも1つであることにより、公知の架橋反応条件を選べるため、容易に架橋反応を制御することができる。

すなわち、加水分解性シリル基の場合、有機錫、有機アルミニウム、有機ホウ素といったルイス酸や、塩酸といった無機酸、トリエチルアミン・アンモニア・水酸化ナトリウムといった公知の架橋剤を用いることができる。

イソシアネート基の場合、多価アルコール、多価アミン、有機錫、一分子中に酸無水物構造を複数個有する化合物といった公知の架橋剤を用いることができる。

エポキシ基の場合、一級アミノ基を複数個有する化合物、三級アミン、カルボキシル基を複数個有する化合物、光酸発生剤、光アミン発生剤、一分子中に酸無水構造を複数個有する化合物といった公知の架橋剤を用いることができる。

オキセタニル基の場合、光酸発生剤といった公知の架橋剤を用いることができる。

酸無水物基の場合、多価アルコール、一級アミノ基を複数個有する化合物といった公知の架橋剤を用いることができる。

カルボキシル基の場合、エポキシ基を複数個有する化合物、水酸基を複数個有する化合物といった公知の架橋剤を用いることができる。

水酸基の場合、イソシアネート基を複数個有する化合物といった公知の架橋剤を用いることができる。

重合性不飽和炭化水素基の場合、有機過酸化物、多価メルカプタン、一級アミノ基を複数個有する化合物といった公知の架橋剤を用いることができる。

【0023】

また、本発明の前記（26）の加熱消滅性材料は、150～220℃の温度雰囲気下で消滅することにより、光学部品の仮止め、低温半田を用いた半導体装置の実装工程などで消滅させることができるために、仮止めに用いたり、種々の用途に適用することができる。

また、本発明の前記（27）の加熱消滅性材料は、220～280℃の温度雰囲気下で消滅することにより、鉛フリー半田を用いた半導体装置の実装工程などで消滅させること

ができるため、仮止めに用いたり、種々の用途に適用することができる。

また、本発明の前記（28）の加熱消滅性材料は、280～350℃の温度雰囲気下で消滅することにより、アルミニウム配線上に多孔質薄膜を形成するような場合にも適用可能であり、種々の用途に適用することができる。

また、本発明の前記（29）の加熱消滅性材料は、硬化物が150～220℃の温度雰囲気下で消滅することにより、光学部品の仮止め、低温半田を用いた半導体装置の実装工程などで消滅させることができるために、仮止めに用いたり、種々の用途に適用することができる。

また、本発明の前記（30）の加熱消滅性材料は、硬化物が220～280℃の温度雰囲気下で消滅することにより、鉛フリー半田を用いた半導体装置の実装工程などで消滅させることができるために、仮止めに用いたり、種々の用途に適用することができる。

また、本発明の前記（31）の加熱消滅性材料は、硬化物が280～350℃の温度雰囲気下で消滅することにより、アルミニウム配線上に多孔質薄膜を形成するような場合にも適用可能であり、種々の用途に適用することができる。

【発明の効果】

【0024】

本発明の加熱消滅性材料は、通常の使用温度では劣化や分解が起こり難く、比較的の低温で加熱することにより短時間のうちに消滅させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下に本発明を詳述する。

本発明の加熱消滅性材料は、ポリオキシアルキレン樹脂を主成分とし、酸素原子含有量が15～55質量%で、150～350℃中の所定の温度に加熱することにより10分以内に重量の95%以上が消滅するものである。

本発明の加熱消滅性材料としては、特に限定されないが、主として、常温でシート形状を維持するものと、常温ではペーストの形態を維持し、光等により架橋し硬化物となるもの等が挙げられる。

また、本発明の加熱消滅性材料のポリオキシアルキレン樹脂とは、未架橋のものと架橋されたものとの双方を纏めて意味するものである。

また、本発明の加熱消滅性材料のポリオキシアルキレン樹脂としては、特に限定されないが、ポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体等が挙げられる。

【0026】

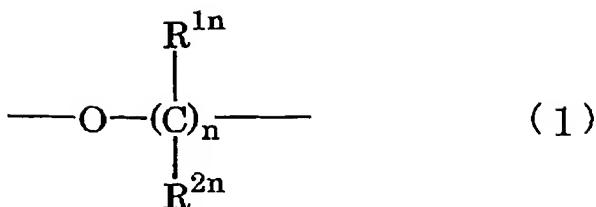
上記ポリアルキレングリコールとしては特に限定されないが、例えば、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等が挙げられる。なかでも、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレン、ポリオキシテトラメチレン又は、ポリオキシプロピレンとポリオキシエチレン及び／もしくはポリオキシテトラメチレンとの混合樹脂として用いることが好ましく、混合樹脂中のポリオキシプロピレンの含有率が50質量%以上であることがより好ましい。このような混合樹脂を用いれば、樹脂の混合割合を調整することにより、消滅する温度と消滅するまでの時間とを調整することができる。また、固形のポリオキシエチレングリコール及び／又はポリオキシテトラメチレングリコールとの混合樹脂として用いると粘着性がなく、ホットメルトタイプの樹脂シートから粘着シートまで広く性状を変えることができ好ましい。

【0027】

上記ポリオキシアルキレンをセグメントとして含む共重合体におけるポリオキシアルキレンセグメントとは、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を2個以上有するセグメントを意味する。

【0028】

【化1】



【0029】

式(1)中、nは1以上の整数を表し、R¹ⁿ、R²ⁿはn番目の置換基であって、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、エーテル基、エステル基からなる群より選択される1種以上を組み合わせて得られる置換基を表す。

【0030】

なお、上記一般式(1)で表される繰り返し単位が1個である場合には、本発明の加熱消滅性材料を加熱により完全に消滅させることが難しくなる。また、上記一般式(1)で表される繰り返し単位を2個以上有するセグメントに架橋点がなく他のセグメントにより架橋されたゲル状樹脂である場合であっても、架橋点間に上記ポリオキシアルキレンセグメントが存在する場合には、本発明の加熱消滅性材料に用いることができる。更に、上記ポリオキシアルキレンをセグメントとして含む共重合体は鎖延長剤を用いて鎖状にセグメントを連結させていてもよい。

【0031】

上記ポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体としては特に限定されず、例えば、ポリメチレン glycole (ポリアセタール)、ポリエチレン glycole、ポリプロピレン glycole、ポリトリメチレン glycole、ポリテトラメチレン glycole、ポリブチレン glycole、及び、これら複数のセグメントを含むもの等が挙げられる。また、これより得られる、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド等が挙げられる。また、これら、ポリオキシアルキレンセグメントをグラフト鎖に有する(メタ)アクリルポリマーやポリスチレン等のビニル重合体等が挙げられる。これら、複数の樹脂を組み合わせて用いてもよい。

【0032】

上記ポリオキシアルキレン樹脂の数平均分子量は、500～500万であることが好ましい。該数平均分子量が500より低い場合、揮発性が強くなり、本発明の消滅性材料を安定的に扱うことが困難な場合がある。一方、500万を超えると凝集力に優れるもの、絡み合い効果により速やかな消滅が困難な場合がある。

詳細には、該数平均分子量は、本発明の加熱消滅性材料の使用用途、使用形態に応じて適宜選択されるものである。

【0033】

また、本発明の加熱消滅性材料には、分解促進剤又は分解遅延剤を含ませることによって、その分解速度及び分解温度を、使用用途、使用形態に応じて適宜制御することができる。

分解促進剤としては、特に限定されないが、アゾジカルボンアミドなどのアゾ化合物、硫酸鉄、

硝酸ナトリウム、ナフテン酸コバルト等の重金属化合物；シュウ酸、リノレイン酸、アスコルビン酸等のカルボン酸類；ハイドロキノン、過酸化物、酸化錫等が挙げられる。

上記過酸化物としては、特に限定されず、無機過酸化物であっても有機過酸化物であっても良い。具体的には、無機過酸化物として、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸アンモニウム、過ヨウ素酸カリウム等を等を挙げることができる。

【0034】

有機過酸化物としては特に限定されないが、本発明の加熱消滅性材料に貯蔵安定性を要する場合には、10時間半減期温度が100℃以上であるものが好適である。10時間半減期温度が100℃以上の有機過酸化物としては、例えば、P-メンタンハイドロキシパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロキシパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロキシパーオキサイド、クメンハイドロキシパーオキサイド、t-ヘキシルハイドロキシパーオキサイド、t-ブチルハイドロキシパーオキサイド等のハイドロキシパーオキサイド；ジクミルパーオキサイド、 α 、 α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピルベンゼン)、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキサイド；1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、n-ブチル4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン等のパーオキシケタール；t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(m-トルイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(m-ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート等のパーオキシエステル等を挙げることができる。

【0035】

上記アゾ化合物としては、特に限定されないが、具体的には、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2, 2-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルヴァレロニトリル)、2, 2-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)等を挙げることができる。

なお、上記過酸化物およびアゾ化合物を含有することにより、本発明の加熱消滅性材料を加熱して消滅させた後の炭化物の残渣の発生も抑制することができる。特に過酸化物のなかでも、灰分残渣の発生を抑制することができることから、有機過酸化物が好ましい。

【0036】

上記分解遅延剤としては、特に限定されないが、メルカプト化合物、アミン化合物、有機錫、有機ホウ素等が挙げられる。

上記メルカプト化合物としては、特に限定されないが、具体的には、プロパンチオール、ブタンチオール、ペンタンチオール、1-オクタンチオール、ドデカンチール、シクロペンタンチオール、シクロヘキサンチオール、1, 3-プロパンジオール等を挙げることができる。

上記アミン化合物としては、特に限定されないが、具体的には、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ドデシルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、メチルアニリン等を挙げることができる。

上記有機錫としては、特に限定されないが、具体的には、ジメチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジウラレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ビス(2, 4-ペンタンジオン)、ジラウリル錫ジウラレート等を挙げることができる。

上記有機ホウ素としては、特に限定されないが、具体的には、トリメチルボレート、トリプロピルボレート、トリブチルボレート、トリメトキシボロキシン、トリメチレンボレート等を挙げることができる。

【0037】

本発明の加熱消滅性材料における、上記分解促進剤及び分解遅延剤の含有量としては、特に限定されず、その使用用途、使用形態に応じて適宜選択されるものであるが、具体的には、加熱消滅性材料に対し、1～10質量%含有することが好ましい。

【0038】

また、本発明の加熱消滅性材料は、酸素を含む雰囲気下では150～300℃中の所定の温度で、嫌気性雰囲気下では150～350℃中の所定の温度で、減圧下では5分以下に150～350℃中の所定の温度で、それぞれ加熱することにより消滅する。このような、加熱の際の雰囲気下の違いによって、その分解温度範囲が変化する特性を生かし、様々な用途に適宜利用できる。

【0039】

本発明の加熱消滅性材料は、100℃以下の温度ではシート形状をもつ加熱消滅性シートの形態とすることができます。

その場合、本発明の加熱消滅性材料に用いられるポリオキシアルキレン樹脂は、数平均分子量が5000～500万であることが好ましい。

該数平均分子量が5000以上であれば、100℃以下の温度において安定にシート形状を維持することができ、500万以下であれば、凝集力が高くなりすぎず濡れ性が低下することもなく、充分な接着力が得られる。

【0040】

上記加熱消滅性シートの形態においては、基材により補強されているものと、基材により補強されていないものがある。

未架橋のポリオキシアルキレン樹脂を用いる場合には、該樹脂は軟らかい樹脂であることから単独ではシート形状を維持することができないことがある。従って、基材により補強されているものであることが好ましい。

例えば、ポリエチレンテレフタートシート、ポリイミドシート等の耐熱性樹脂シート；金属フィルム等の基材により補強したサポートタイプとして用いる。また、紙、プラスチック又はガラス等を素材とする織布又は不織布にポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む共重合体を含浸させてシート形状を維持させてもよい。なお、ポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体の多くも、同様に柔らかく単独ではシート形状を維持することができないことから、基材により補強してシート形状とすることが好ましい。

【0041】

また、架橋されたポリオキシアルキレン樹脂を用いる場合には、単独でもシート形状を維持することができるため、基材により補強されていなくてもよい。

上記架橋されたポリオキシアルキレン樹脂の架橋形態としては特に限定されず、物理架橋であっても、化学架橋であってもよい。

【0042】

ポリオキシアルキレン樹脂を物理架橋させる方法としては、例えば、重合セグメントとして結晶性セグメントを選択し結晶化させる方法や、高分子量セグメントを用いて分子鎖の絡み合いを増やす方法や、水酸基やアミノ基、アミド基等の官能基を有するセグメントを用いて水素結合を形成させる方法等が挙げられる。

【0043】

ポリオキシアルキレン樹脂を化学架橋させる方法としては、例えば、架橋性官能基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体を架橋剤で架橋させる方法等が挙げられる。

【0044】

上記ポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体が有する架橋性官能基としては、特に限定されないが、例えば、加水分解性シリル基、イソシアネート基、エポキシ基、オキセタニル基、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、重合性不飽和炭化水素基等が挙げられる。なかでも、加水分解性シリル基、イソシアネ

ート基、エポキシ基、オキセタニル基、酸無水物基、カルボキシリル基、水酸基、重合性不飽和炭化水素基から選択される少なくとも1つであることが好ましく、加水分解性シリル基、エポキシ基、オキセタニル基から選択される少なくとも1つであることがより好ましく、加水分解性シリル基がさらに好ましい。これら架橋性官能基は単独種のもので用いてもよいし、2種以上を併用したものを用いてもよい。

【0045】

上記、加水分解性シリル基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体のうち市販されているものとしては、例えば、鐘淵化学工業社製の商品名MSポリマーとしてMSポリマーS-203、S-303、S-903等、サイリルポリマーとして、サイリルSAT-200、MA-403、MA-447等、エピオンとしてEP103S、EP303S、EP505S等、旭硝子社製のエクセスターESS-2410、ESS-2420、ESS-3630等が挙げられる。

【0046】

上記イソシアネート基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体は、例えば、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、TDI、MDI等のジイソシアネートとポリプロピレングリコールとをイソシアネートモル量を水酸基モル量より多めにした条件下でウレタン化反応すること等により得ることができる。

【0047】

上記エポキシ基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体のうち市販されているものとしては、例えば、共栄社化学社製エポライトシリーズ等が挙げられる。

【0048】

上記重合性不飽和炭化水素基としては、(メタ)アクリロイル基、スチリル基等が挙げられる。

上記(メタ)アクリロイル基やスチリル基等の重合性不飽和基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体としては、例えば、 α , ω -ジ(メタ)アクリロイルオキシポリプロピレングリコール、 α , ω -ジ(メタ)アクリロイルオキシポリエチレングリコール、 α -(メタ)アクリロイルオキシポリプロピレングリコール、 α -(メタ)アクリロイルオキシポリエチレングリコール等が挙げられる。このうち市販されているものとしては、例えば、日本油脂製ブレンマーシリーズ、新中村化学社製NKエステルMシリーズ、新中村化学社製NKエステルAMPシリーズ、新中村化学社製NKエステルBPEシリーズ、新中村化学社製NKエステルAシリーズ、新中村化学社製NKエステルAPGシリーズ、東亜合成社製アロニックスM-240、東亜合成社製アロニックスM-245、東亜合成社製アロニックスM-260、東亜合成社製アロニックスM-270、第一工業製薬製PEシリーズ、第一工業製薬製BPEシリーズ、第一工業製薬製BPPシリーズ、共栄社化学社製ライトエステル4EG、共栄社化学社製ライトエステル9EG、共栄社化学社製ライトエステル14EG、共栄社化学社製ライトアクリレートMTG-A、共栄社化学社製ライトアクリレートDPM-A、共栄社化学社製ライトアクリレートP-200A、共栄社化学社製ライトアクリレート9EG、共栄社化学社製ライトアクリレートBPEPA等が挙げられる。

【0049】

以下に、前記化学架橋に用いる架橋剤について説明する。

前記化学架橋に用いる架橋剤としては、重合体の架橋性官能基を架橋させる架橋剤であれば特に限定されないが、例えば、前記ポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体が有する架橋性官能基と反応して、それ自体が架橋体の構造中に取り込まれる作用を有するもの(以下、架橋剤(1)とも称する)と、前記ポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体が有する架橋性官能基同士を反応させる触媒としての作用を有するもの(以下、架橋剤(2)とも称する)がある。また、上記の架橋剤(1)と架橋剤(2)の双方の作用を有する架橋剤

(3) がある。

【0050】

架橋剤(1)としては、特に限定されないが、具体的には以下のものが挙げられる。

上記オキセタニル基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体を架橋させる架橋剤であって、例えば、紫外線や可視光により酸が発生する光カチオン開始剤、熱カチオン開始剤である。

【0051】

上記イソシアネート基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体を架橋させる架橋剤であって、例えば、水酸基を複数個持つ化合物やアミノ基を複数個持つ化合物等の活性水素を複数個持つ化合物が挙げられる。上記水酸基を複数個持つ化合物としては、例えば、エチレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ペントエリスリトール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。上記アミノ基を複数個持つ化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、 α , ω -ジアミノプロピレングリコール等が挙げられる。

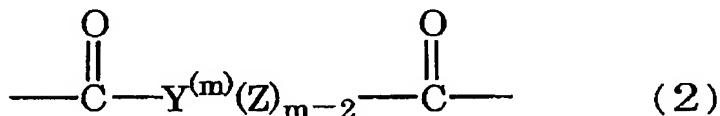
【0052】

架橋剤(2)としては、特に限定されないが、具体的には以下のものが挙げられる。

上記加水分解性シリル基を架橋させる架橋剤として、例えば、下記式(2)で表される官能基を有する光反応性触媒、紫外線や可視光により酸が発生する光カチオン開始剤、有機金属化合物、アミン系化合物、酸性リン酸エステル、テトラアルキルアンモニウムハライド(ハライド：フルオリド、クロライド、プロマイド、ヨウダイド)、カルボキシル基等の有機酸、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸等が挙げられる。なかでも、下記式(2)で表される官能基を有する光反応性触媒が好適である。

【0053】

【化2】



【0054】

式(2)中、mは2～5の整数を表し、Y(m)は周期表のIVB族、VB族又はVIB族の原子を表し、Zは水素基、炭化水素基、メルカプト基、アミノ基、ハロゲン基、アルコキシル基、アルキルチオ基、カルボニルオキシ基又はオキソ基を表す。

【0055】

上記式(2)で表される官能基を有する光反応触媒は、上記式(2)で表される官能基のうち、異なるものを複数種有していてもよい。

上記一般式(2)で表される官能基としては、例えば、酸素、硫黄、窒素、リン及び炭素からなる群より選択されるY(m)で示される原子に対し、カルボニル基が2個結合した化合物であって、Y(m)で示される原子の価数に応じて適宜、Zで示される炭化水素基又はオキシド基を有するもの等が挙げられる。

【0056】

上記炭化水素基としては、例えば、脂肪族系炭化水素基、不飽和脂肪族系炭化水素基、芳香族系炭化水素基等が挙げられる。これらの炭化水素基は、本発明の目的を阻害しない範囲でアミノ基、水酸基、エーテル基、エポキシ基、重合性不飽和基、ウレタン基、ウレア基、イミド基、エステル基等の置換基を有していても良い。また、異なる炭化水素基を組み合わせて用いてもよい。

【0057】

上記一般式(2)で表される官能基を有する光反応触媒は、環状化合物であってもよい。このような環状化合物としては、例えば、環状鎖の中に1個又は2個以上の同種又は異

種の上記一般式（2）で表される官能基を有する化合物等が挙げられる。更に、複数個の同種又は異種の上記環状化合物を適當な有機基で結合した化合物や、複数個の同種又は異種の上記環状化合物をユニットとして少なくとも1個以上含む双環化合物等も用いることができる。

【0058】

上記一般式（2）で表される官能基を有する光反応触媒としては、Y(m)で表される原子が酸素原子の場合には、例えば、酢酸無水物、プロピオン酸無水物、ブチル酸無水物、イソブチル酸無水物、バレリック酸無水物、2-メチルブチル酸無水物、トリメチル酢酸無水物、ヘキサン酸無水物、ヘプタン酸無水物、デカン酸無水物、ラウリル酸無水物、ミリスチリル酸無水物、パルミチン酸無水物、ステアリル酸無水物、ドコサン酸無水物、クロトン酸無水物、アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物、オレイン酸無水物、リノレン酸無水物、クロロ酢酸無水物、ヨード酢酸無水物、ジクロロ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、クロロジフルオロ酢酸無水物、トリクロロ酢酸無水物、ペントフルオロプロピオン酸無水物、ヘptaフルオロブチル酸無水物、コハク酸無水物、メチルコハク酸無水物、2, 2-ジメチルコハク酸無水物、イソブチルコハク酸無水物、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、ヘキサヒドロ-4-メチルフタル酸無水物、イタコン酸無水物、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、2-メチルマレイン酸無水物、2, 3-ジメチルマレイン酸無水物、1-シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸無水物、グルタル酸無水物、1-ナフチル酢酸無水物、安息香酸無水物、フェニルコハク酸無水物、フェニルマレイン酸無水物、2, 3-ジフェニルマレイン酸無水物、フタル酸無水物、4-メチルフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロプロピリデン)ジフタル酸無水物、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物、1, 8-ナフタレンジカルボン酸無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物等；マレイン酸無水物とラジカル重合性二重結合を持つ化合物の共重合体として、例えば、マレイン酸無水物と(メタ)アクリレートの共重合体、マレイン酸無水物とスチレンの共重合体、マレイン酸無水物とビニルエーテルの共重合体等が挙げられる。これらのうち市販品としては、例えば、旭電化社製のアデカハードナーEH-700、アデカハードナーEH-703、アデカハードナーEH-705A；新日本理化社製のリカシッドTH、リカシッドHT-1、リカシッドHH、リカシッドMH-700、リカシッドMH-700H、リカシッドMH、リカシッドSH、リカレジンTMEG；日立化成社製のHN-5000、HN-2000；油化シェルエポキシ社製のエピキュア134A、エピキュアYH306、エピキュアYH307、エピキュアYH308H；住友化学社製のスミキュア-MS等が挙げられる。

【0059】

上記一般式（2）で表される官能基を有する光反応触媒としては、Y(m)で表される原子が窒素原子の場合には、例えば、コハク酸イミド、N-メチルコハク酸イミド、 α , α -ジメチル- β -メチルコハク酸イミド、 α -メチル- α -プロピルコハク酸イミド、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-(1-ビレニル)マレイミド、3-メチル-N-フェニルマレイミド、N, N'-1, 2-フェニレンジマレイミド、N, N'-1, 3-フェニレンジマレイミド、N, N'-1, 4-フェニレンジマレイミド、N, N'-(4-メチル-1, 3-フェニレン)ビスマレイミド、1, 1'-(メチレンジ-1, 4-フェニレン)ビスマレイミド、フタルイミド、N-メチルフタルイミド、N-エチルフタルイミド、N-プロピルフタルイミド、N-フェニルフタルイミド、N-ベンジルフタルイミド、ピロメリット酸ジイミド等が挙げられる。

【0060】

上記一般式（2）で表される官能基を有する光反応触媒としては、Y(m)で表される原

子がリン原子の場合には、例えば、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペニルフオスフィンオキサイド、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフオスフィンオキシド等が挙げられる。

【0061】

上記一般式（2）で表される官能基を有する光反応触媒としては、Y(m)で表される原子が炭素原子の場合には、例えば、2, 4-ペンタンジオン、3-メチル-2, 4-ペンタンジオン、3-エチル-2, 4-ペンタンジオン、3-クロロ-2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1-トリフルオロー-2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロー-2, 4-ペンタンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1-ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン等のジケトン類；ジメチルマロネート、ジエチルマロネート、ジメチルメチルマロネート、テトラエチル1, 1, 2, 2-エタンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸エステル類；メチルアセチルアセトナート、エチルアセチルアセトナート、メチルプロピオニルアセテート等の α -カルボニル酢酸エステル類等が挙げられる。

【0062】

上記一般式（2）で表される官能基を有する光反応触媒のなかでも、ジアシルフオスフインオキシド又はその誘導体は、消滅後の残渣が極めて少ないとから特に好適に用いられる。

【0063】

上記一般式（2）で表される官能基を有する光反応触媒の配合量の好ましい使用量としては、上記加水分解性シリル基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体100重量部に対して0.01重量部、好ましい上限は30重量部である。0.01重量部未満であると、光反応性を示さなくなることがある、30重量部を超えると、加水分解性シリル基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体を含有する組成物の光透過性が低下して、光を照射しても表面のみが架橋、硬化し、深部は架橋、硬化しないことがある。より好ましい下限は0.1重量部、より好ましい下限は20重量部である。

【0064】

上記有機金属化合物として、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫フタレート、ビス（ジブチル錫ラウリン酸）オキサイド、ジブチル錫ビスマセチルアセトナート、ジブチル錫ビスマ（モノエステルマレート）、オクチル酸錫、ジブチル錫オクトエート、ジオクチル錫オキサイド等の錫化合物、テトラ-n-ブトキシチタネート、テトライソプロポキシチタネート等のアルキルオキシチタネート等が挙げられる。

【0065】

上記重合性不飽和基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体を架橋させる架橋剤として、例えば、過酸化物、アゾ化合物等の熱ラジカル型開始剤；紫外線や可視光による光ラジカル開始剤；熱又は光ラジカル開始剤とメルカプト基を複数個持つ化合物を組み合わせてなる開始剤系等が挙げられる。

【0066】

上記熱ラジカル開始剤としては、例えば、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド、tert-ヘキシルハイドロパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類、 α, α' -ビス（tert-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル）ベンゼン、ジキュミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン、tert-ブチルキュミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（tert-ブチルパーオキシ）ヘキシ-3等のジアルキルパーオキサイド類；ケトンパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシジカルボネート類、パーオキシエステル類等の有機過酸化物、又は、2, 2'-アゾビスイソブ

チロニトリル、1, 1' - (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2' - アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2' - アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物等が挙げられる。

【0067】

上記光ラジカル開始剤としては、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 α -ヒドロキシ- α , α' -ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2, 2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体化合物；ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタール等のケタール誘導体化合物；ハロゲン化ケトン；アシルフォスフインオキシド；アシルフォスフォナート；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-N, N-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン；ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルfosfifinオキシドビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペニルfosfifinオキシド；ビス(η5-シクロペンタジエニル)-ビス(ペンタフルオロフェニル)-チタニウム、ビス(η5-シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロー-3-(1H-ピリ-1-イル)フェニル]-チタニウム；アントラセン、ペリレン、コロネン、テトラセン、ベンズアントラセン、フェノチアジン、フラビン、アクリジン、ケトクマリン、チオキサントン誘導体、ベンゾフェノン、アセトフェノン、2-クロロチオキサンソソン、2, 4-ジメチルチオキサンソソン、2, 4-ジエチルチオキサンソソン、2, 4-ジイソプロピルチオキサンソソン、イソプロピルチオキサンソソン等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよいし、2種以上併用されてもよい。

【0068】

上記エポキシ基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体を架橋させる架橋剤として、例えば、紫外線や可視光により酸が発生する光カチオン開始剤、熱カチオン開始剤、アミン化合物系硬化剤、アミド系硬化剤、酸無水物系硬化剤、メルカプト系硬化剤、ケチミンやDICY等の熱潜在性硬化剤、カルバモイルオキシイミノ基等を有する光アミン発生剤等が挙げられる。

【0069】

上記光カチオン触媒としては、例えば、鉄-アレン錯体化合物、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、ピリジニウム塩、アルミニウム錯体/シラノール塩、トリクロロメチルトリアジン誘導体等が挙げられる。このうち、オニウム塩やピリジニウム塩の対アニオンとしては、例えば、SbF₆⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、BF₄⁻、テトラキス(ペンタフルオロ)ボレート、トリフルオロメタンスルフォネート、メタンスルフォネート、トリフルオロアセテート、アセテート、スルフォネート、トレート、ナイトレート等が挙げられる。これらの光カチオン触媒のうち市販されているものとしては、例えば、イルガキュア-261(チバガイギー社製)、オプトマー-SP-150(旭電化工業社製)、オプトマー-SP-151(旭電化工業社製)、オプトマー-SP-170(旭電化工業社製)、オプトマー-SP-171(旭電化工業社製)、UVE-1014(ゼネラルエレクトロニクス社製)、CD-1012(サートマー社製)、サンエイドSI-60L(三新化学工業社製)、サンエイドSI-80L(三新化学工業社製)、サンエイドSI-100L(三新化学工業社製)、CI-2064(日本曹達社製)、CI-2639(日本曹達社製)、CI-2624(日本曹達社製)、CI-2481(日本曹達社製)、RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074(ローヌ・ブーラン社製)、UVI-6990(ユニオンカーバイド社製)、BBI-103(ミドリ化学社製)、MPI-103(ミドリ化学社製)、TPS-103(ミドリ化学社製)、MDS-103(ミドリ化学社製)、DTS-103(ミドリ化学社製)、NAT-103(ミドリ化学社製)、NDS-103(ミドリ化学社製)等が挙げられる。これらの光カチオン触媒は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0070】

上記熱カチオン硬化剤としては、例えば、アルキル基を少なくとも1個有するアンモニウム塩、スルホニウム塩、ヨウドニウム塩、ジアゾニウム塩、三フッ化ホウ素・トリエチルアミン錯体等が挙げられる。これらの塩類の対アニオンとしては、例えば、SbF₆⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、BF₄⁻、テトラキス(ペントフルオロ)ポレート、トリフルオロメタンスルフォネート、メタンスルフォネート、トリフルオロアセテート、アセテート、スルフォネート、トシレート、ナイトレート等のアニオンが挙げられる。

【0071】

上記光アミン発生剤としては、例えば、カルバモイルオキシイミノ基を有する化合物、コバルトアミン錯体、カルバミン酸-O-ニトロベンジル、O-アシルオキシム等が挙げられる。

【0072】

架橋剤(3)としては、特に限定されないが、 α , ω -ジアミノポリオキシプロピレン等が挙げられる。

【0073】

架橋されたポリオキシアルキレン樹脂を用い、加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料は、本発明の目的を阻害しない範囲において、架橋性官能基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体と同じ反応性中間体を経由する官能基を有する化合物を共重合性又は共架橋性成分として含有してもよい。また、架橋性官能基を有するポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体とは異なる反応性中間体を経由する架橋性又は重合性官能基を有する化合物を共重合性又は共架橋性成分として含有してもよい。更に、これらの2種類の官能基を同時に併せ持つ化合物を含有してもよい。

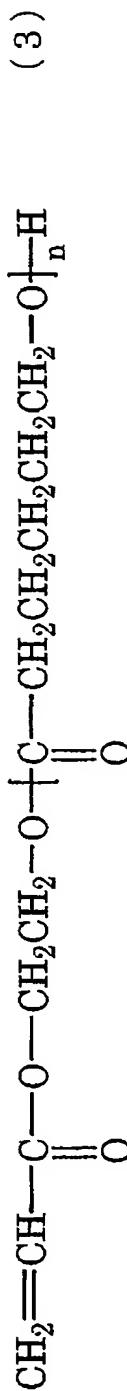
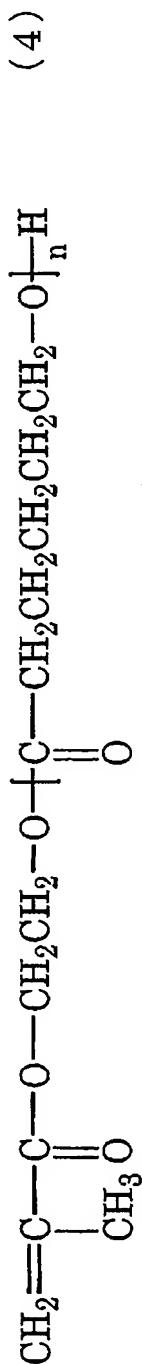
【0074】

上記共重合性又は共架橋性成分としては、例えば、ラジカル重合性不飽和基を有する化合物が挙げられる。このようなラジカル重合性不飽和基を有する化合物としては、例えば、スチレン、インデン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、ジビニルベンゼン等のスチリル基を持つ化合物；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-3-メチルブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、2-[メタ]アクリロイルオキシ]エチル2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-[メタ]アクリロイルオキシ]エチル2-ヒドロキシプロピルフタル

酸、下記式(3)で表される化合物、下記式(4)で表される化合物等の(メタ)アクリロイル基を持つ化合物等が挙げられる。

【0075】

【化3】

 $(n = 1 \sim 10)$  $(n = 1 \sim 10)$

【0076】

上記共重合性又は共架橋性成分としては、また、例えば、エポキシ基を有する化合物が挙げられる。このようなエポキシ基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール型エポキシ樹脂、脂肪族環式エポキシ樹脂、臭素化工エポキシ樹脂、ゴム変成エポキシ樹脂、ウレタン変成エポキシ樹脂、グリシジルエ

ステル系化合物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化SBS（SBSはポリ（スチレン-*cis*-1,4-ブタジエン-*cis*-1,4-スチレン）共重合体を示す）等が挙げられる。

【0077】

上記共重合性又は共架橋性成分としては、また、例えば、イソシアネート基を有する化合物が挙げられる。このようなイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、キシリレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ジイソシアノ酸フェニルメタン等が挙げられる。

【0078】

架橋されたポリオキシアルキレン樹脂を用いる、加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料は、基材のないノンサポートタイプであってもよく、離型処理された又はされていない基材の片面又は両面にポリアルキレングリコール又はポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体からなる層が形成されたサポートタイプであってよい。

【0079】

前記未架橋または架橋されたポリオキシアルキレン樹脂を用いる、加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料は、粘着性～非粘着性までの広い性状に調整することができます。例えば、ポリプロピレングリコールが主成分であれば粘着性が高くなり、また、固体のポリエチレングリコール又はポリテトラメチレングリコールの含有量が高くなると粘着性が低くなる。更に、架橋度によつても粘着性を調整することができる。

【0080】

加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料を製造する方法としては特に限定されず、例えば、溶剤キャスト法、押出塗工法、カレンダー法、UV塗工重合法等の公知の方法を用いることができる。

【0081】

加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料を溶剤キャスト法により製造する方法としては、例えば、溶剤に原料となる樹脂、必要に応じて架橋剤やフィラー等の添加剤を溶解・分散させ、得られた溶液を離型処理したフィルムにキャストし、溶剤を乾燥除去する方法等が挙げられる。

【0082】

加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料をホットメルト塗工法により製造する方法としては、例えば、原料となる樹脂、必要に応じて架橋剤やフィラー等の添加剤を加熱混合・分散させ、Tダイ等を通してホットメルト塗工する方法等が挙げられる。

【0083】

加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料をUV塗工重合法により製造する方法としては、例えば、光架橋性官能基を有する原料樹脂、架橋性官能基に応じて選ばれる開始剤又は架橋剤と必要に応じて充填材等の各種添加剤を混合した組成物を、塗工しながら光開始剤を活性出来る光を照射する方法等を挙げることができる。

【0084】

上記光照射に用いられるランプとしては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等が用いられる。この場合において、光カチオン重合開始剤に感光する波長領域の光が含まれる場合は、適宜フィルター等によって、その光をカットして照射することもできる。

【0085】

また、加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料をUV塗工重合法により製造する場合には、予め原料組成物に増感剤を添加してもよい。上記増感剤としては、例えば、アントラセン誘導体、チオキサントン誘導体等が挙げられる。

【0086】

また、加熱消滅性シートの形態をとる、本発明の加熱消滅性材料を熱重合法により製造する方法としては、例えば、熱架橋性官能基を有する原料樹脂、架橋性官能基に応じて選ばれる開始剤又は架橋剤と必要に応じて充填材等の各種添加剤を混合した組成物を、塗工しながら加熱して重合又は架橋する方法等が挙げられる。この場合の加熱方法としては、例えば、ホットプレート、加熱プレス装置、乾燥オーブン、ヒートガン、赤外線加熱装置、誘電加熱装置、誘導加熱装置、超音波加熱装置等を挙げることができる。なお、用いる架橋性官能基が目的に応じて複数に渡る場合には、複数の製造方法を組み合わせて用いてもよい。

【0087】

次に、本発明の加熱消滅性材料として、常温ではペーストの形態を維持し、光等により架橋し硬化物となる形態のもの（以下、ペースト状加熱消滅性材料とも称する）について説明する。

本発明のペースト状加熱消滅性材料は、架橋性官能基を有するポリオキシアルキレングリコールまたはポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体と架橋剤とを含み、20℃における粘度が1から500万mPa·sのものである。

本発明のペースト状加熱消滅性材料における、ポリオキシアルキレングリコールまたはポリオキシアルキレンをセグメントとして含む重合体、それが有する架橋性官能基、および架橋剤については、前記と同様のものである。

但し、本発明のペースト状加熱消滅性材料における、20℃における粘度が1から500万mPa·s等の、常温でペーストの形態を維持するためには、架橋性官能基を有するポリオキシアルキレングリコールまたはポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体の数平均分子量は5000以下であることが好ましい。

【0088】

また、本発明のペースト状の加熱消滅性材料は、重合性不飽和基を有する化合物を30質量%以下含有することにより、速硬化性が付与される。

重合性不飽和基を有する化合物の重合性不飽和基としては、特に限定されないが、例えば、スチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルエステル基、ビニロキシ基等を挙げることができる。

【0089】

上記スチリル基を持つ化合物として、特に限定されないが、例えば、スチレン、インデン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。

【0090】

上記アクリル基又はメタクリロイル基を持つ化合物として、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシリ（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシリ（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、2-ヒドロキシエチル（

メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシベンチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-3-メチルブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、2-[
[(メタ)アクリロイルオキシ]エチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-[
[(メタ)アクリロイルオキシ]エチル-2-ヒドロキシプロピルフタル酸、等を挙げることができる。

【0091】

上記ビニルエステル基を持つ化合物として、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、安息香酸ビニル、珪皮酸ビニル等を挙げることができる。

【0092】

上記ビニロキシ基を有する化合物として、例えば、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、tert-アミルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、2-エチルヘキシリビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、安息香酸(4-ビニロキシ)ブチル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ブタン-1,4-ジオールジビニルエーテル、ヘキサン-1,6-ジオールジビニルエーテル、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールジビニルエーテル、イソフタル酸ジ(4-ビニロキシ)ブチル、グルタル酸ジ(4-ビニロキシ)ブチル、コハク酸ジ(4-ビニロキシ)ブチルトリメチロールプロパントリビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシリビニルエーテル、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、3-アミノプロピルビニルエーテル、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチルビニルエーテル、ウレタンビニルエーテル、ポリエステルビニルエーテル等を挙げることができる。

【0093】

本発明のペースト状加熱消滅性材料の粘度は、20℃において1から500万mPa·sの範囲であれば、特に限定されるものではないが、使用目的、使用形態、等に応じて適した粘度に選択、調製することができる。

例えば、本発明のペースト状加熱消滅性材料を、スピンドル法、引き上げ法、浸漬法などによって、所望の領域に均一に形成するには、20℃における粘度が1~100mPa·sであることが好ましい。

また、本発明のペースト状加熱消滅性材料を、刷毛塗り法などによって所望の領域に形成するには、20℃における粘度が500~10万mPa·sであることが好ましい。

また、本発明のペースト状加熱消滅性材料を、スクリーン印刷法などにより所望のパターンをなすように形成するには、20℃における粘度が20~1000mPa·sであることが好ましい。

【0094】

本発明のペースト状加熱消滅性材料は、20℃における粘度が10~500万mPa·sと常温下では、ペースト状態を維持するが、架橋化のためのエネルギーの付与等を行うことにより、架橋硬化して、架橋硬化物を得られる。

本発明のペースト状加熱消滅性材料を架橋硬化させるには、熱による熱架橋や、光による光架橋が挙げられる。

但し熱架橋の場合、過熱により、本発明のペースト状加熱消滅性材料中のポリオキシアラキレン樹脂が分解消失することがあるため注意を要する。このような理由から、本発明のペースト状加熱消滅性材料の架橋硬化には光架橋が好ましい。

【0095】

本発明のペースト状加熱消滅性材料を光架橋により架橋硬化させる場合には、該加熱消滅性材料の架橋反応を活性化できる光を照射する方法等を挙げることができる。

【0096】

上記光照射に用いられるランプとしては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ等が用いられる。この場合において、光カチオン重合開始剤に感光する波長領域の光が含まれる場合は、適宜フィルター等によって、その光をカットして照射することもできる。

また、本発明のペースト状加熱消滅性材料を光架橋により架橋硬化させる場合には、該加熱消滅性材料に増感剤を添加してもよい。上記増感剤としては、例えば、アントラセン誘導体、チオキサントン誘導体等が挙げられる。

【0097】

また、本発明のペースト状加熱消滅性材料を熱架橋により架橋硬化させる場合には、該加熱消滅性材料を加熱する方法、装置等を挙げることができる。この場合の加熱方法、装置としては、例えば、ホットプレート、加熱プレス装置、乾燥オーブン、ヒートガン、赤外線加熱装置、誘電加熱装置、誘導加熱装置、超音波加熱装置等を挙げることができる。

【0098】

また、本発明のペースト状加熱消滅性材料は、含まれている、架橋性官能基を有するポリオキシアルキレングリコールまたはポリオキシアルキレンをセグメントとして含む架橋性官能基を有する重合体を架橋剤を用いて、部分的に架橋させ、マイクロゲル状の形態とすることができます。

【0099】

本発明のペースト状加熱消滅性材料を架橋させて得られた硬化物は、100℃以下の温度では硬化物の形状を維持し、かつ、150～350℃中の所定の温度に加熱することにより10分以内に硬化物重量の95%以上が消滅する。

【0100】

また、本発明の加熱消滅性材料は、液状樹脂を含有していてもよい。液状樹脂を含有することにより、本発明の加熱消滅性材料の消滅開始温度を下げることができ、150℃以上で速やかに消滅させることができる。上記液状樹脂としては、加熱消滅性シートの形状維持、消滅温度を考慮して沸点が100℃以上の化合物であれば特に限定されず、例えば、ポリエチレングリコールオリゴマー、ポリプロピレンオリゴマー、ポリテトラメチレングリコールオリゴマー、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、グリセリンモノオレイル酸エステル等が挙げられる。

【0101】

また、本発明の加熱消滅性材料は、酸化チタン、アルミナ、コロイダル炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、シリカ、表面処理シリカ、珪酸カルシウム、無水珪素、含水珪素、マイカ、表面処理マイカ、タルク、クレー、表面処理タルク、窒化ホウ素、窒化アルミナ、窒化炭素、カーボンブラック、ホワイトカーボン、ガラス短纖維、ガラスピーズ、ガラスバルーン、シラスバルーン、アクリルビーズ、ポリエチレンビーズ等のフィラー類を含有してもよい。これらを含有することにより、シート、または硬化物の凝集力が向上する。ただし、これらは必ず無機残渣となるものであることから、その含有量は必要最小限に抑えるべきである。

【0102】

さらに、本発明の加熱消滅性材料は、シランカップリング剤を含有してもよい。上記シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミ

ノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N'-ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ヘキサエチレンジアミン、N,N'-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ヘキサエチレンジアミン等が挙げられる。

【0103】

また、本発明の加熱消滅性材料は、チタンカップリング剤を含有してもよい。

上記チタンカップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピル-n-ドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトライソプロピルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジートリドデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート等が挙げられる。

【0104】

さらに、本発明の加熱消滅性材料は、粘着性を高める目的でロジン系、ロジンエステル系、不均化ロジンエステル系、水添ロジンエステル系、重合ロジンエステル系、テルペン樹脂系、テルペンフェノール樹脂系、芳香族変性テルペン樹脂系、C5・C9石油樹脂系、水添石油樹脂系、フェノール樹脂系、クマロン-インデン樹脂系、ケトン樹脂系、キレン樹脂系等の粘着付与樹脂を含有してもよい。

【0105】

また、本発明の加熱消滅性材料は、更に、用途、用法に応じて、タレ防止剤、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、溶剤、香料、顔料、染料等を含有してもよい。

【0106】

本発明の加熱消滅性材料またはその硬化物は、150～350℃中の所定の温度に加熱することにより10分以内に重量の95%以上が消滅するものであれば、特に限定されるものではないが、使用目的、使用形態、等に応じて適した分解温度等に選択、調製することができる。

例えば、150～220℃の温度雰囲気下で消滅することにより、光学部品の仮止め、低温半田を用いた半導体装置の実装工程などで消滅させることができるため、仮止めに用いたり、種々の用途に適用することができる。

また、220～280℃の温度雰囲気下で消滅することにより、鉛フリー半田を用いた半導体装置の実装工程などで消滅させることができるため、仮止めに用いたり、種々の用途に適用することができる。

さらに、280～350℃の温度雰囲気下で消滅することにより、アルミニウム配線上に多孔質薄膜を形成するような場合にも適用可能であり、種々の用途に適用することができる。

【0107】

本発明の加熱消滅性材料またはその硬化物は、100℃以下の温度では分解が起こり難く固体物の形状を維持し、150～350℃という比較的低温域において速やかに分解し固体部分のほとんどが消滅する。このため、加熱することにより、容易に被着体等から除くことができ、また、被着体等に熱的な影響も少ない。本発明の加熱消滅性材料は、例えば、ガラス纖維を仮固定するバインダー等の仮固定材として用いて使用後には加熱して仮固定を解除したり、合わせガラス用中間膜やプラズマディスプレイ熱伝導シート、壁紙、線路のジャリ固定、石材固定、石膏ボード等を固定する粘着剤として用いてリサイクル時には加熱することにより部材を傷めることなく回収できるようにしたり、接点間に介在させたり一方の接点を固定しておき所定温度で消滅して接点を閉じるようにした温度センサーや、金属表面保護シート、防さび用被覆材、研磨したサンプルを一時的に固定するため

の固定ペーストや固定シート、半導体チップや基板の補強に用いられるアンダーフィルとして用い、必要に応じて加熱して取り除いたり、レーザーアブレーション用レジスト等に用いてレジストパターン形成させたりすることができる。

【0108】

本発明に係る加熱消滅性材料の用途は上記に限定されるものではない。この加熱消滅性材料は、例えば、被処理物を加工する際に加工部分の周囲の汚染を防止するためのマスキング剤として好適に用いられる。このようなマスキング剤は、例えば電子部品用基板や電子部品チップにレーザー加工によりエッチングしたり、貫通孔を形成したりする場合に、加工部分の周囲を覆うマスキング材として好適に用いられる。

【0109】

従来、このようなマスキング材としては、再剥離性の粘着テープが用いられていたが、再剥離性の粘着テープからなるマスキング材では加工後に剥離する必要があった。これに対して、本発明に係る加熱消滅性材料をマスキング材として用いた場合には、加工後に、加熱することにより容易に除去することができる。加えて、本発明に係る加熱消滅性材料が透光性を有するように構成されている場合には、加工部分をも覆うようにマスキング材を適用したとしても、レーザー等により加工することができる。従って、加工部分及びその周囲を含めた領域にマスキング材を適用すればよいだけであるため、作業性が高められる。のみならず、本発明に係る加熱消滅性材料は、無溶剤でキャスティングし得るため、マスキング材として被処理物表面に容易に適用することができる。

【実施例】

【0110】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0111】

(実施例1)

0. 2 Lのビーカー中で、アルコキシリル変性ポリプロピレングリコール（鐘淵化学社製MSポリマーS-303）100 gとジアシルfosfainオキシド化合物（チバヌペシャルティーケミカル社製、イルガキュアー819）3 gとを、遮光下で50℃に加熱して、攪拌棒を用いて均一になるまで混合し、加熱消滅性材料（ペースト状）を調製した。

【0112】

調製した加熱消滅性材料（ペースト状）をポリエチレンテレフタレートフィルム上及び厚さ25 μmのアルミニウム板上に100 μmの厚みになるように塗布した。高圧水銀灯を用いて365 nmの紫外線を得られた被塗物に照射強度が強度10 mW/cm²となるよう照度を調節して60秒間照射した。紫外線を照射後、80℃で30分間養生し、加熱消滅性シートを得た。

【0113】

(実施例2)

0. 2 Lのビーカー中で、アルコキシリル変性ポリプロピレングリコール（鐘淵化学社製MSポリマーS-303）100 gとジアシルfosfainオキシド化合物（チバヌペシャルティーケミカル社製、イルガキュアー819）3 gとを、遮光下で80℃に加熱して、攪拌棒を用いて均一になるまで混合し、室温まで冷却した後、更に、有機過酸化物1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン（日本油脂社製、パーへキサTMH）3 gを加えて加熱消滅性材料（ペースト状）を調製した。

調製した加熱消滅性材料（ペースト状）をポリエチレンテレフタレートフィルム上及び厚さ25 μmのアルミニウム板上に100 μmの厚みになるように塗布した。高圧水銀灯を用いて365 nmの紫外線を得られた被塗物に照射強度が強度10 mW/cm²となるよう照度を調節して60秒間照射した。紫外線を照射後、50℃で30分間養生し、加熱消滅性シートを得た。

【0114】
(比較例1)

0.2Lのビーカー中で、ラウリルメタクリレート100gとジアシルフォスフィンオキシド化合物(チバスペシャルティケミカル社製、イルガキュアー819)1gとを、遮光下で50℃に加熱して、攪拌棒を用いて均一になるまで混合した後、窒素を10分間バブリングして溶存酸素を除去し、光硬化組成物を調製した。

【0115】

調製した光硬化性組成物を離型処理をしたポリエチレンテレフタレートフィルム上及び厚さ25μmのアルミニウム板上に100μmの厚みになるように塗布した。高圧水銀灯を用いて、365nmの紫外線を得られた被塗物に照射強度が強度2mW/cm²となるよう照度を調節して30分間照射して、接着シートを得た。

【0116】

(評価)

実施例1、2及び比較例1において作成した加熱消滅性シート等について、下記の方法により、シートの糸引き、タック感、150℃及び250℃に加熱した場合の消滅までに要する時間について評価した。

結果を表1に示した。

【0117】

(シートの糸引きの評価)

幅25mm、厚さ50μmのポリエチレンテレフタレート製の細長いシートを接着シートの粘着剤層上に被覆した後、端部からシートを剥離させた。このときに剥離界面に糸引きが生じたかどうかを目視により観察した。

【0118】

(タック感の評価)

加熱消滅性シート等の粘着剤層を指で触り、官能評価によりタック感の有無を評価した。

【0119】

(150℃及び250℃に加熱した場合の消滅時間の評価)

アルミニウム板を基材とする接着シートを5mm×5mmにカットしたサンプルを、所定の温度に設定したホットプレート上に載せた。目視により粘着剤層が消滅するまでの時間を測定した。また、消滅後にアルミニウム板上に残留した残渣の重量を測定し、加熱による重量の減少率を算出した。

【0120】

【表1】

	シートの糸引き	タック感	150°Cに加熱			250°Cに加熱			消滅後のアルミニウム板の外観
			消滅時間(秒)	重量減少率(%)	消滅時間(秒)	重量減少率(%)	消滅時間(秒)	重量減少率(%)	
実施例1	なし	あり	500	96	15	98	僅かに焦げあり		
実施例2	なし	あり	500	98	15	99	焦げなし		
比較例1	あり	あり	600	70	600	83	僅かに焦げあり		

【0121】
(実施例3)

0. 2 Lビーカー中で、両末端グリシジルエーテルポリプロピレンゴール（共栄社化学社製、エポライト400P）20 g、両末端アミノ基含有ポリプロピレンゴール（ハントマン社製、ジェファーミンD2000、架橋剤（1））80 gを攪拌棒を用いて均一になる

まで混合し、本発明の加熱消滅性材料（ペースト状）を得た。

得られた加熱消滅性材料（ペースト状）を実施例1と同様にして100 μm の塗膜を作成し、80℃のオーブンで2時間養生して、架橋皮膜を得た。

【0122】

得られた架橋皮膜を実施例1と同様に、150℃、250℃および300℃に加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

【0123】

150℃	消滅時間	500秒	重量減少率	95%
250℃	消滅時間	20秒	重量減少率	98%
300℃	消滅時間	5秒	重量減少率	98%

【0124】

(実施例4)

0. 2Lビーカー中で、ポリプロピレングルコールモノメタクリレート（日本油脂社製、ブレンマーP P 1000）95g、ポリプロピレングルコールジアクリレート（東亜合成社製、アロニックスM270）5g、ジアシルフォスフィンオキシド（チバスペシャリティーケミカル社製、イルガキュア-819）1gを、遮光下、攪拌棒を用いて均一になるまで混合し、窒素を10分間バブルして溶存酸素を除去して、本発明の加熱消滅性材料（ペースト状）を得た。

得られた加熱消滅性材料（ペースト状）を実施例1と同様にして100 μm の塗膜を作成し、高圧水銀灯を用いて356nmの紫外線強度が10mW/cm²となるようにして60秒間照射して、架橋皮膜を得た。

【0125】

得られた架橋皮膜を実施例1と同様に、150℃、250℃および300℃に加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

【0126】

150℃	消滅時間	500秒	重量減少率	93%
250℃	消滅時間	25秒	重量減少率	98%
300℃	消滅時間	15秒	重量減少率	98%

【0127】

(実施例5)

クメンヒドロキシパーオキサイド（分解促進剤である過酸化物）を2g添加した以外は実施例1と同様に加熱消滅性材料（ペースト状）を調製し、実施例1と同様にして加熱消滅性シートを得た。

得られた加熱消滅性シートを実施例1と同様に、150℃、250℃および300℃に加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

【0128】

150℃	消滅時間	300秒	重量減少率	97%
250℃	消滅時間	12秒	重量減少率	98%
300℃	消滅時間	10秒以下	重量減少率	98%

【0129】

(実施例6)

AIBN（分解促進剤であるアゾ化合物）を2g添加した以外は実施例1と同様に加熱消滅性材料（ペースト状）を調製し、実施例1と同様にして加熱消滅性シートを得た。

得られた加熱消滅性シートを実施例1と同様に、150℃、250℃および300℃に加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

【0130】

150℃	消滅時間	300秒	重量減少率	98%
250℃	消滅時間	12秒	重量減少率	97%
300℃	消滅時間	10秒以下	重量減少率	97%

【0131】

(実施例7)

酸化錫（分解促進剤）を4g添加した以外は実施例1と同様に加熱消滅性材料（ペースト状）を調製し、実施例1と同様にして加熱消滅性シートを得た。

得られた加熱消滅性シートを実施例1と同様に、150°C、250°Cおよび300°Cに加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

【0132】

150°C 消滅時間	350秒	重量減少率	98%
250°C 消滅時間	12秒	重量減少率	97%
300°C 消滅時間	10秒以下	重量減少率	96%

【0133】

(実施例8)

ドデシルメルカプタン（分解遅延剤であるメルカプト化合物）を3g添加した以外は実施例1と同様に加熱消滅性材料（ペースト状）を調製し、実施例1と同様にして加熱消滅性シートを得た。

得られた架橋皮膜を実施例1と同様に、150°C、250°Cおよび300°Cに加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

【0134】

150°C 消滅時間	800秒	重量減少率	96%
250°C 消滅時間	30秒	重量減少率	97%
300°C 消滅時間	15秒	重量減少率	97%

【0135】

(実施例9)

1, 6-ヘキサメチレンジアミン（分解遅延剤であるアミン化合物）を2g添加した以外は実施例1と同様に加熱消滅性材料（ペースト状）を調製し、実施例1と同様にして加熱消滅性シートを得た。

得られた加熱消滅性シートを実施例1と同様に、150°C、250°Cおよび300°Cに加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

【0136】

150°C 消滅時間	750秒	重量減少率	95%
250°C 消滅時間	30秒	重量減少率	96%
300°C 消滅時間	15秒	重量減少率	97%

【0137】

(実施例10)

ジブチル錫ジラウレート（分解遅延剤である有機錫）を2g添加した以外は実施例1と同様に加熱消滅性材料（ペースト状）を調製し、実施例1と同様にして加熱消滅性シートを得た。

得られた加熱消滅性シートを実施例1と同様に、150°C、250°Cおよび300°Cに加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

【0138】

150°C 消滅時間	800秒	重量減少率	95%
250°C 消滅時間	40秒	重量減少率	96%
300°C 消滅時間	20秒	重量減少率	98%

【0139】

(実施例11)

トリブチルボレート（分解遅延剤である有機ホウ素）を3g添加した以外は実施例1と同様に加熱消滅性材料（ペースト状）を調製し、実施例1と同様にして加熱消滅性シートを得た。

得られた加熱消滅性シートを実施例1と同様に、150°C、250°Cおよび300°Cに加熱した場合の消滅時間、消滅後に残留した残渣の重量を測定した。結果を以下に示す。

【0140】

150°C	消滅時間	800秒	重量減少率	96%
250°C	消滅時間	40秒	重量減少率	96%
300°C	消滅時間	20秒	重量減少率	97%

【0141】

(実施例12)

実施例1の加熱消滅性シートを下記表に示す、窒素及び酸素濃度雰囲気下で、250°Cおよび300°Cで、それぞれ5分間加熱した。該加熱消滅性シートの加熱後の減少量、残渣量、視認状態も同表に示す。

【0142】

【表2】

250°C × 5min.

窒素濃度 (%)	100	98	95	92.4	89.8	83	73.8	0
酸素濃度 (%)	0	2	5	7.6	10.2	17	26.2	100
減少量 (質量%)	2.9	24.14	57.3	80.98	97.28	98.68	99.35	97.1
残渣量 (質量%)	97.1	75.86	42.7	19.02	2.72	1.32	0.65	2.9
視認状態	原形近い	原形近い	どろりとした液	どろりとした液	痕有り	痕有り	痕無し	発火ボロボロ

300°C × 5min.

窒素濃度 (%)	90	82
酸素濃度 (%)	10	18
減少量 (質量%)	100	96.4
残渣量 (質量%)	0	3.6
視認状態	黄色	痕有り

【0143】

上記表中酸素濃度は、(株)ガステック製の酸素濃度指示警報計; OXYTECミニモニタ: GOA-6H-Sにて測定し、百分率にて示した値である。

上記表中酸素濃度は、上記酸素濃度の値を100より差し引いた値である。

上記減少量及び残渣量は、表中酸素濃度は、上記酸素濃度の値を100より差し引いた値である。

【0144】

上記の結果より、本発明の加熱消滅性材料は、加熱雰囲気下の酸素濃度が高くなるほど、分解の効率が良くなる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 通常の使用温度では劣化や分解が起こり難く、比較的低温で加熱することにより短時間のうちに消滅する加熱消滅性材料を提供する。

【解決手段】 ポリオキシアルキレン樹脂を主成分とする加熱消滅性材料であって、酸素原子含有量が15～55質量%で、150～350℃中の所定の温度に加熱することにより10分以内に重量の95%以上が消滅することを特徴とし、該ポリオキシアルキレン樹脂は、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレン、ポリオキシテトラメチレン又は、ポリオキシプロピレンとポリオキシエチレン及び／もしくはポリオキシテトラメチレンとの混合樹脂であることが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2003-394620

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
氏名 積水化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.